

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-132798

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和62年(1987)6月16日
C 30 B 27/02		8518-4G	
// C 01 B 21/068		Z-7508-4G	
C 04 B 35/58	1 0 3	7158-4G	
C 30 B 15/10		8518-4G	
H 01 L 21/18		7739-5F	
		審査請求 未請求	発明の数 2 (全5頁)

⑬ 発明の名称 化合物半導体育成用るつぼとその製造方法

⑭ 特 願 昭60-270633

⑮ 出 願 昭60(1985)12月3日

⑯ 発 明 者 川 崎 卓 町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社中央研究所内
 ⑯ 発 明 者 野 村 謙 二 町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社中央研究所内
 ⑯ 発 明 者 丹 治 宏 彰 町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社中央研究所内
 ⑰ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目四番1号
 ⑱ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 化合物半導体育成用るつぼとその製造方法

2. 特許請求の範囲

- 化学蒸着法により気相から析出させた熱分解窒化ほう素よりなるるつぼにおいて、るつぼを構成するBN結晶のC軸の格子定数が6.80 Å以下でありかつ、結晶のC面(001)面に沿う劈開面に観察される半球状の微小突起の最小直径が0.5 μm以上であることを特徴とする、化合物半導体育成用るつぼ。
- 黒鉛からなる中子型を基材として真空度20 Torr以下、温度1900℃以上の条件で化学蒸着法により、基材表面に所定厚みの熱分解窒化ほう素を蒸着速度300 μm/hr以下にて析出させることを特徴とする、化合物半導体育成用るつぼの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

化合物半導体育成用るつぼとくに熱分解窒化ほう素によるこの種のるつぼに関しこの明細書には、この種のるつぼの耐久寿命の改善に係る開発研究の成果を以下に述べる。

ところで熱分解窒化ほう素(PBN)は、高純度・高品質の窒化ほう素(BN)として、化合物半導体や特殊合金製造などの幅広い分野で用いられている工業材料であり、とくにガリウムヒ素(GaAs)などの化合物半導体の製造においては、PBNの有するすぐれた耐食性と高純度であるという特徴が最大限有効に発揮される。つまり不純物が少なく、電気特性の優れた化合物半導体単結晶を育成するような場合にPBNは、LEC法(液体封止チョクラスキー法)におけるるつぼ材として不可欠の材料となっている。

(従来の技術)

PBNは、たとえば米国特許第3,152,006号明細書で開示されているように、三塩化ほう素(BCl₃)のようなハロゲン化ほう素とアンモニアを気体状原料とし、温度1450℃～2300℃、圧力50Torr以下の条件下で、適当な基材表面上にBNを析出させる、

特開昭62-132798 (2)

いわゆる化学気相蒸着(CVD)法により合成される。ここに基材材料とCVD条件を適切に選べば、析出したPBN膜を基材から分離するだけで自立型PBN物品を得ることができる。

また、自立型PBN物品の製法に関する具体例としては、特開昭51-109912号公報で開示されているように、黒鉛の基材(中子型)上に、その根拠、効果は明らかでないが、1900~1950℃の温度でBNを析出させることが知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

このようにして得られるPBN物品はすぐれた耐食性、熱的安定性を有し、また、高純度であることから化合物半導体単結晶育成用のるつぼや治具として用いられ、不純物が少なく、電気特性のすぐれた化合物半導体単結晶を育成する上でいま不可欠の材料となっている。

しかしながらるつぼとして適した高強度PBNは、結晶のC面(001面)が基材表面と平行に高度に配向した層構造を有し、このためLEC法におけるるつぼとして繰り返し使用する場合、封止剤で

ある酸化ほう素(B_2O_3)を除去する際に層剥離を起こしやすく、そのため寿命が短く、また一定の寿命をもつことが保証され難いという問題点が指摘されて来た。

従ってこの発明はこれらの問題点を解決して、化合物半導体育成用のるつぼの耐久寿命の延伸と安定化を実現しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

上掲の目的は、次の事項を骨子とする物性の具備によって適切に充足される。

化学蒸着法により気相から析出させた熱分解窒化ほう素よりなるるつぼにおいて、るつぼを構成するBN結晶のC軸の格子定数が6.80 Å以下でありかつ、結晶のC面(001面)に沿う劈開面の倍率10000での顕微鏡視野に観察される半球状の微小突起の最小直径が0.5 μm以上であることを特徴とする、化合物半導体育成用のるつぼ。

またこの化合物半導体育成用のるつぼは、次の工程によって、有利に製造できる。

黒鉛からなる中子型を基材として真空度20 Torr

以下、温度1900℃以上の条件で化学蒸着法により、基材表面に所定厚みの熱分解窒化ほう素を蒸着速度300 μm/hr以下にて析出させることを特徴とする、化合物半導体育成用のるつぼの製造方法。

発明者らは、この種のるつぼの寿命延伸を目指して検討と実験をあまた試みた。

この結果、PBNるつぼの寿命と物性との間に密接な関係があり、ある特定の物性を最適範囲内に制御することでるつぼの寿命を長くし、かつ安定化させることが可能であることを見出した。

ここにあるるつぼの寿命に密接な関係をもつ物性は以下のものである。

(1) るつぼを構成するBN結晶(六方晶)のC軸の格子定数(C_0)。

(2) BN結晶のC面(001面)に沿う劈開表面を、るつぼ壁面に垂直な方向でるつぼの外側からたとえば10000倍以上の倍率で顕微鏡観察(以後、この方法による観察を単に内部層表面観察と記す)した時に見られる半球状の微小突起の最小直径(D)。

(1)に掲げたC軸の格子定数(C_0)は、BN結晶の結晶化度を表し、この値が小さくなるに従い、すなわち理論値(6.66 Å)に近づくに従い結晶化が進んでいることを示す。

BNの結晶化が進むと、層の積み重なりは緻密になり、このことは、PBNの密度を測定した場合に、 C_0 が小さくなるに従い、密度が高くなることから裏付けられる。

このように結晶化が進み、緻密な層の積み重なりを示すPBNは、機械的強度が大きく、LEC法におけるるつぼのように、加熱・冷却を繰り返す場合でも、層はく離および層はく離に起因する破損が生じにくくなる。

また(2)に掲げたBN結晶の内部層表面観察による、半球状の微小突起の大きさはPBNが生成する際の結晶核生成速度を示すものと考えられる。すなわち、結晶核が生成し、その核を中心にPBN膜が成長して膜層の表面に到達したものが内部層表面観察をしたときに半球状の微小突起として観察されると考えられる。

特開昭62-132798 (3)

従って、結晶核生成速度が大きい程微小突起は多くなる反面個々の微小突起の大きさは小さくなる。

一方、このような膜の断面について顕微鏡観察をすると、波状のうねりが観察される。うねりの周期は微小突起の最小直径に対応し微小突起数が少ない程、個々の微小突起の直径は大きく、その結果、うねりの周期も大きくなる。

またこのうねりの周期が大きい程、各層は相互に深くかみ合って、せん断及び引張り応力が加わった場合の強度は大きくなる。

従って、たとえばPBN るつば中にて B_2O_3 を1300℃で溶融した状態から室温まで冷却した際に、PBNと B_2O_3 との熱膨脹率の差により両者の界面に生じるせん断及び引張り応力の影響によるPBNの層はく離は、微小突起の最小直径が大きくてうねりの周期の大きい程生じにくいと考えられる。

(作用)

化合物半導体育成用るつばを構成するPBNのC軸方向の格子定数が6.80Åを越えるもの、または

内部層表面観察を行った際に直径5μm未満の小突起の存在が認められるものはLEC法におけるつばとして使用する場合、封止剤である B_2O_3 を除去する際に層はく離を起こしやすく、従って寿命は短く、また一定の寿命が得られ難い。

この原因としては、BN結晶の結晶化が進んでおらず、層の積み重なりが緻密でない為に機械的強度が低いことや、結晶核生成速度が大きすぎて、層のうねりの周期が小さいために各層のかみ合いが浅く、従ってせん断及び引張り応力に対する強度の低いことが考えられる。

この発明によるPBNは上掲した二項目の物性を同時に満足することにより結晶化が進み、結晶が緻密に積み重なってしかも各層が相互に深くかみ合い、そのため、化合物半導体を育成する際に封止剤として用いた B_2O_3 の除去に伴う層はく離を起こしにくく、従って寿命が長かつ安定することとなる。

PBNの物性は以下に示すようにして制御が可能である。すなわち、PBNを作製する際の反応条件

たとえば蒸着温度を高くすることにより、C軸の格子定数(Co)を小さくする事が可能である。また、蒸着時の圧力を低くする事により、微小突起の大きさを大きくする事が可能である。

ここに、時間当たりの原料の供給量を増やして蒸着速度を大きくすると、Coは大きくなり、微小突起は小さくなる傾向がある。

ここに蒸着温度は1900℃以上で、真空度は20 Torr以下、更に蒸着速度は300 μm/hr以下にしなければ、上に述べた二項目の物性を同時に満足し得ない。

(実施例)

10cm幅×60cm長×1cm厚の黒鉛板6枚を、直径30cmの黒鉛板(底板)の上面周縁に立て、高さ60cmの六角形筒状の反応室を形成した。

底板の中央にはガス導入の為の孔を開け、原料ガス導入管として予めPBN被覆した黒鉛の管2本を同軸になるように接続した。六角形筒状体上端から直径96mm、長さ100mmでつくろうとするるつばの内面形状に相当する外形で用意した黒鉛基材

を吊り下げ、反応室の全体を抵抗加熱方式の真空炉内に装入した。

炉を 10^{-2} Torrまで排気した後、析出温度まで加熱した。

0.75~30Torrの圧力下、窒素ガスで希釈した三塩化ホウ素とアンモニアを反応室に導入し、所定時間蒸着後冷却し、生成したPBNを黒鉛基材から取り外し、肉厚1mmのPBNるつばを得た。

PBNの析出温度と析出時の圧力を様々な変え、次表に示した実施例1,2,3並びに比較例1,2,3の計6種類のPBNるつばを作製した。

一方市販品PBNるつばを入手し、これを比較例4とした。

作製した6種類のるつば、および市販品のるつばの計7種類のるつばについて、X線回折法によりC軸の格子定数(Co)を求め、一方内部層表面観察のため顕微鏡を用いて写真撮影し写真中に存在する微小突起の直径を測定し、微小突起の最小直径(D)を求め表1に結果をあわせ示す。

第1図(a)に実施例1における微小突起の最小

特開昭62-132798 (4)

直径Dを求めた写真を同図(b)には内部層表面と直交する断面の写真を示し、第2図(a),(b)は比較例についての同様な写真である。

このようにして作製したるつぼについてLEC法による単結晶育成を想定した寿命テストを次のように実施した。

すなわち、るつぼ内に200gの B_2O_3 を入れ、アルゴン雰囲気中で1300℃に加熱して B_2O_3 を熔融し、5時間1300℃で保持した後室温まで冷却する。

次にるつぼ内壁に固着した B_2O_3 は、るつぼの全体をメタノール中に浸し、30分間超音波洗浄をかけて B_2O_3 とPBN固着界面にメタノールを十分に浸透させ、固着している殆ど部分を分離し、しかるのち残存する B_2O_3 塊を除去した。この際、 B_2O_3 に固着していたPBNるつぼ内壁面の一部が剥がれる。

この寿命テストはすべてのるつぼについて、その破損を生ずるまで繰り返した。

各々のるつぼの破損に至までの繰返し回数は表1中に記した。

表 1

実験番号	析出温度 (℃)	F_{off} (V)	蒸着速度 ($\mu\text{m/hr}$)	C_0 (%)	D (μm)	るつぼの寿命
実施例 1	1920	0.75	77	6.68	1.2	41
実施例 2	1900	1.2	82	6.78	1.5	36
実施例 3	1950	2.0	110	6.72	0.9	32
比較例 1	1800	0.75	120	6.93	0.2	8
比較例 2	1900	25	180	6.85	0.1	11
比較例 3	1930	1.5	320	6.90	<0.1	5
比較例 4 (市販品)	—	—	—	6.86	0.3	18

(発明の効果)

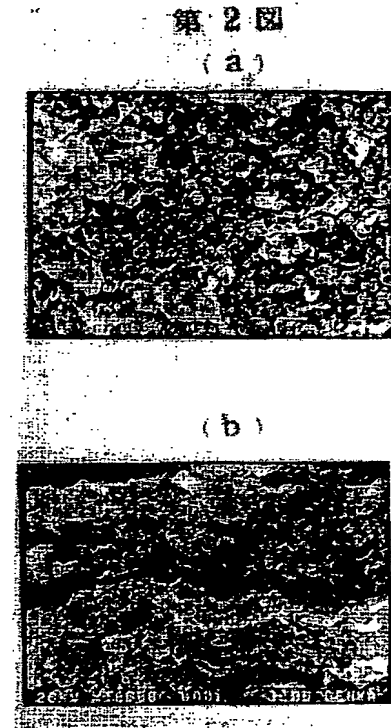
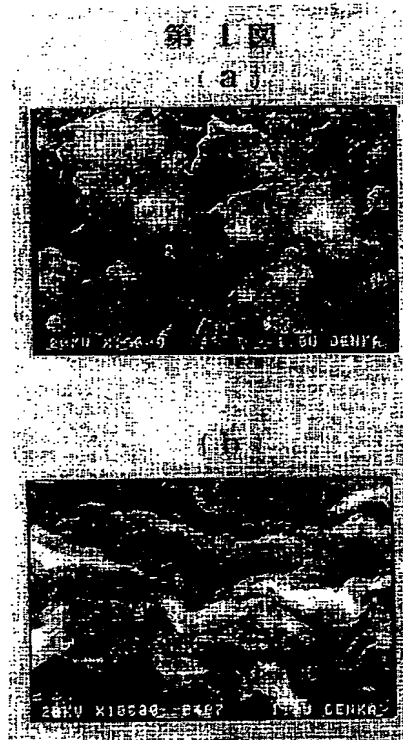
第1発明により、LEC法に用いるるつぼ寿命が安定に延長できるので、化合物半導体の製造コストの低減が可能である。

第2発明により、耐久寿命にすぐれる化合物半導体育成用るつぼの製造法が確立された。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a),(b)は、この発明に従うPBNるつぼの内部層表面観察の一例を示す顕微鏡写真と、層断面組織をあらわした顕微鏡写真、第2図(a),(b)は従来例における同様な顕微鏡写真である。

特開昭62-132798 (5)



手続補正書(方式)

昭和61年3月13日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特 許 願 第 2 7 0 8 3 3 号

2. 発明の名称

化合物半導体育成用つばとその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

電気化学工業株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号
霞山ビルディング7階 電話(581)2241 番(代表)

氏 名 (5925)弁理士 杉 村 曉 秀

住 所 同 所

氏 名 (7205)弁理士 杉 村 興 作

5. 補正命令の日付 昭和61年2月25日

6. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」および「図面の簡単な説明」の欄

7. 補正の内容 (別紙の通り)

61.3.13

去月第3次

1. 明細書第5ページ第15行を、「(2) BN結晶の0面((001)面)に沿う劈開表面の粒子構造」に訂正する。
2. 同第7ページ第4行を、「一方、このような断の断面における粒子構造について顕微鏡観察」に訂正する。
3. 同第11ページ第1～2行を、「直径Dを求めた内部層表面のBNの粒子構造を示す写真を、同図(b)には内部層表面と直交する断面におけるBNの粒子構造の写真を示し、第2図(a)、(b)は比」に訂正する。
4. 同第14ページ第7～11行間を以下のように訂正する。

「第1図(a)、(b)は、この発明に従うPBNるつばの内部層表面のBNの粒子構造と、劈断面の粒子構造を示す顕微鏡写真、第2図(a)、(b)は従来例における同様の粒子構造の顕微鏡写真である。」

代理人弁理士 杉 村 曉 秀

外1名